#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

(43) 国際公開日 2002 年9 月26 日 (26.09.2002)

**PCT** 

(10) 国際公開番号

市都筑区 早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチ センター(新横浜)内 Kanagawa (JP). 高須 恵美子 (TAKASU,Emiko) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県 横浜

市都筑区 早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセ

8423東京都港区虎ノ門三丁目5番1号虎ノ門37森

ンター(新横浜)内 Kanagawa (JP).

ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(51) 国際特許分類?:

WO 02/074260 A1

A61K 7/00, 7/40, 7/42

(21) 国際出願番号:

PCT/JP02/02259

(22) 国際出願日:

2002年3月11日(11.03.2002)

(25) 国際出願の言語:

日本語

日本語

(26) 国際公開の言語:

特願2001-76884

(30) 優先権データ:

2001年3月16日(16.03.2001) JР

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式 会社資生堂 (SHISEIDO COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒 104-8010 東京都 中央区 銀座7丁目5番5号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(74) 代理人: 石田 敬 , 外(ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-

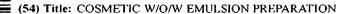
添付公開書類:

国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 忠司 (NAKA-MURA, Tadashi) [JP/JP]: 〒224-8558 神奈川県 横浜

2文字コード及び他の略語については、 定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。



(54) 発明の名称: W/O/W型乳化化粧料

(57) Abstract: A cosmetic W/O/W emulsion preparation obtained by dispersing a W/O emulsion into an external aqueous phase, wherein the W/O emulsion contains an emulsifying agent having an HLB of 7 or lower and an electrolyte and the external aqueous phase contains an alkyl-modified carboxyvinyl polymer.

(57) 要約:

W/O型エマルジョンを外水相中に分散してなるW/O/W型乳 化化粧料であって、上記W/O型エマルジョンが,HLB 7以下の乳化 剤と電解質を含み、上記外水相がアルキル変性カルボキシビニルポ リマーを含むW/O/W型乳化化粧料。

## 明細書

# W/O/W型乳化化粧料

## 技術分野

本発明はW/O/W型の乳化化粧料に関する。更に詳しくは、肌への塗布感触、なじみのよさ、うるおい感などの使用感に優れるとともに、経時安定性の良好なW/O/W型の乳化化粧料に関する。

#### 背景技術

従来、乳化化粧料としてO/W型、W/O型乳化化粧料が汎用されているが、マルチタイプエマルジョンであるW/O/W型乳化化粧料は、O/W型、W/O型の乳化化粧料のそれぞれにはない使用感付与が可能であり、例えば、肌への塗布時に転相するようなみずみずしい使用感触をもつようにしたものなどが知られている。

しかしながら、肌への塗布時に転相するようなみずみずしい使用感触をもつものは、W/O/W型製剤の系が不安定であり、経時安定性に劣るという問題がある。そのため、経時安定性と使用感触の良好なW/O/W型製剤が求められている。

安定なW/O/W型複合エマルジョンを得る方法としては、例えば特開平2-95433 号公報には、SPG 膜を用いて、内相W/O型微細エマルジョン及びW/O/W型複合エマルジョンを調製する方法が開示されている。特開昭59-127646号公報及び特開昭60-193529号公報には、特定のベントナイトや金属石鹸を用いてW/Oエマルジョンを調製した後、N-長鎖アシル酸性アミノ酸モノ塩や親水性ノニオン活性剤を用いて、O/W型複合エマルジョンを調製する方法が開示されている。また、特開平11-33391号公報には、W/O

型エマルジョンをアルキル変性カルボキシビニルポリマーを用いて 外水相中に分散させることによって、W/O/W型複合エマルジョ ンの安定性を向上させる技術が開示されている。

しかしながら、これまでのW/O/W型製剤においては、いずれも使用性と経時安定性をともに十分に満足し得る程度にまで至っていない。

#### 発明の開示

従って、本発明は、上記従来技術の課題を解決して、肌への塗布時に転相するようなみずみずしい使用感触、なめらかさ、うるおい感をもちつつ、経時安定性の良好なW/O/W型の乳化化粧料を提供することを目的とする。

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、内水相に電解質を配合し、特定の乳化剤を用いて乳化、調製したW/O型エマルジョンを、アルキル変性カルボキシビニルポリマーを含む外水相中に分散させてW/O/W型複合エマルジョンを調製することで、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、W/O型エマルジョンを外水相中に分散してなるW/O/W型乳化化粧料であって、前記W/O型エマルジョンがHLB 7以下の乳化剤と電解質を含み、前記外水相がアルキル変性カルボキシビニルポリマーを含むW/O/W型乳化化粧料を提供するものである。

また本発明は、HLB 7以下の乳化剤が、多価アルコールのポリヒドロキシステアリン酸エステル、及びポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種である、上記W/O/W型乳化化粧料を提供するものである。

さらに本発明は、電解質が、アミノ酸、L-アスコルビン酸、及

びそれらの誘導体の中から選ばれる少なくとも1種である、上記W /O/W型乳化化粧料を提供するものである。

## 発明を実施するための形態

以下、本発明について詳述する。

W/O/W型乳化化粧料は、外水相中にW/O型エマルジョンを分散した構造をなす。

本発明では、内相をなすW/O/エマルジョンにおいて、最内相である水相中に電解質を含む。電解質としては、特に限定されるものでないが、アミノ酸、Lーアスコルビン酸、又はそれらの誘導体が好ましく用いられる。そのような誘導体としては塩、エステル等が挙げられる。

アミノ酸又はその誘導体としては、一般的な食品添加物、局方医薬品として知られているアミノ酸又はその塩の中から好適に選択される。例えば、Lーアラニン、βーアラニン、Lーアルギニン塩塩塩、Lーブルタミン酸、Lーグルタミン酸塩、Lーグルタミン酸塩酸塩、Lーグルタミン酸塩酸塩、Lーグルタミン酸塩の中がリン、Lービスチジン、Lービスチジン塩酸塩 1 水和物、Lーハイドロキシプロリン、Lーセリン、Lーリジン、Lーセリン、Lーセリン、Lーセリン、Lーサンン、Lーデーパー、及びLーαアミノ酪酸等が挙げられる。なかでも、グリシン、Lーセリン、Lーアラニン、Lープロリン、トリメチルグリシン等が好ましく用いられる。

また、上記アミノ酸の金属塩としては1価金属塩、すなわちナト リウム、カリウム、リチウムの塩、2価金属塩のカルシウム、マグ ネシウム塩なども用いることができる。なかでも、L-アスパラギン酸ナトリウム1水和物、L-アスパラギン酸カリウム2水和物、L-グルタミン酸カリウム1水和物、L-グルタミン酸カリウム1水和物等が好ましいものとして挙げられる。

L-アスコルビン酸は一般にビタミンCといわれ、その誘導体と しては、L-アスコルビン酸モノステアレート、L-アスコルビン 酸モノパルミテート、L-アスコルビン酸モノオレート等のL-ア スコルビン酸モノアルキルエステル類;L-アスコルビン酸モノリ ン酸エステル、L-アスコルビン酸-2-硫酸エステル等のL-ア スコルビン酸モノエステル類;L-アスコルビン酸ジステアレート 、L-アスコルビン酸ジパルミテート、L-アスコルビン酸ジオレ ート等のL-アスコルビン酸ジアルキルエステル類:L-アスコル ビン酸トリステアレート、L-アスコルビン酸トリパルミテート、 L-アスコルビン酸トリオレート等のL-アスコルビン酸トリアル キルエステル類;L-アスコルビン酸トリリン酸エステル等のL-アスコルビン酸トリエステル類;L-アスコルビン酸2-グルコシ ド等のL-アスコルビン酸グルコシド類などが挙げられる。なかで も、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸リン酸エステル、L - アスコルビン酸 - 2 - 硫酸エステル、L - アスコルビン酸 2 - グ ルコシド等が好ましく用いられる。

電解質は、上記アミノ酸、L-アスコルビン酸、及びそれらの誘導体の中から1種又はそれ以上が好ましく用いられる。

これら電解質の配合量は、本発明化粧料全量中に0.01~5重量%であるのが好ましく、特には 0.1~3重量%である。この配合量が少なすぎると使用感の向上がみられず、一方、配合量が多すぎると経時安定性が悪くなる場合がある。

油相に含まれる油分としては、特に限定されるものでなく、例え

ば液体油脂、固体油脂、ロウ、炭化水素油、高級脂肪酸、高級アルコール、合成エステル油、シリコーン油等が用いられるが、これらに限定されるものでない。

液体油脂としては、例えばアボガド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、パーシック油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン、トリオクタン酸グリセリン、トリイソパルミチン酸グリセリン等が挙げられる。

固体油脂としては、例えばカカオ脂、ヤシ油、馬脂、硬化ヤシ油、パーム油、牛脂、羊脂、硬化牛脂、パーム核油、豚脂、牛骨脂、モクロウ核油、硬化油、牛脚脂、モクロウ、硬化ヒマシ油等が挙げられる。

ロウ類としては、例えばミツロウ、カンデリラロウ、綿ロウ、カルナウバロウ、ベイベリーロウ、イボタロウ、鯨ロウ、モンタンロウ、ヌカロウ、ラノリン、カポックロウ、酢酸ラノリン、液状ラノリン、サトウキビロウ、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、還元ラノリン、ジョジョバロウ、硬質ラノリン、セラックロウ、POE ラノリンアルコールエーテル、POE ラノリンアルコールアセテート、POE コレステロールエーテル、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、POE 水素添加ラノリンアルコールエーテル等が挙げられる。

炭化水素油としては、例えば流動パラフィン、オゾケライト、スクワレン、プリスタン、パラフィン、セレシン、スクワレン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。

高級脂肪酸としては、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミ

チン酸、イソステアリン酸、ステアリン酸、ベヘン(ベヘニン)酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ウンデシレン酸、トール酸等が挙げられる。

高級アルコールとしては、例えばセチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ミリスチルアルコール、セトステアリルアルコール等が挙げられる。

合成エステル油としては、例えばミリスチン酸イソプロピル、オ クタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イ ソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチ ン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシル デシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン 酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、12-ヒドロキシステ アリル酸コレステリル、ジー2-エチルヘキシル酸エチレングリコ ール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、モノイソステアリ ン酸N-アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコー ル、リンゴ酸ジイソステアリル、ジー2-ヘブチルウンデカン酸グ リセリン、トリー2-エチルヘキシル酸トリメチロールプロパン、 トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラー2ーエチ ルヘキシル酸ペンタンエリスリトール、トリー2-エチルヘキシル 酸グリセリン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セ チル2-エチルヘキサノエート、2-エチルヘキシルパルミテート 、トリミリスチン酸グリセリン、トリー2-ヘブチルウンデカン酸 グリセライド、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、オレイン酸オイル 、セトステアリルアルコール、アセトグリセライド、パルミチン酸 2 - ヘブチルウンデシル、アジピン酸ジイソブチル、N - ラウロイ ル-L-グルタミン酸-2-オクチルドデシルエステル、アジピン 酸ジー2-ヘブチルウンデシル、エチルラウレート、セバチン酸ジ

-2-エチルヘキシル、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、アジピン酸2-ヘキシルデシル、セバチン酸ジイソプロピル、コハク酸2-エチルヘキシル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、クエン酸トリエチル等が挙げられる。

シリコーン油としては、例えばジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン等の鎖状ポリシロキサンや、デカメチルポリシロキサン、ドデカメチルポリシロキサン、テトラメチルテトラハイドロジェンポリシロキサンなどの環状ポリシロキサン等が挙げられる。

油分は1種又はそれ以上を用いることができる。

上記内水相と油相とをHLB 7以下の乳化剤で乳化してのW/O型エマルジョンを形成する。HLB が7を超えるものでは親水性が高く、安定なW/O型エマルジョンをつくることができず、好ましくない。なおHLB は下記数1で表される川上式により算出される。

 $HLB = 7 + 11.7 \cdot \log (MW / MO)$ 

ただし、式中、MWは親水基部の分子量を表し、MOは親油性基部の分子量を表す。

HLB 7以下の乳化剤としては、例えばソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンモノイソステアレート、ソルビタントリステアレートなどのソルビタン脂肪酸エステル類;グリセロールモノステアレート、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノステアレート、グリセロール語肪酸エステル類;POE(5)硬化ヒマシ油、POE(10)硬化ヒマシ油などのポリオキシエチレン硬化ヒマシ油;ジメチコンコポリオールクロスポリマーなどのポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤;ポリガキシアルキレン化グリコール脂肪酸エステル系界面活性剤;ポリグ

リセリン脂肪酸エステル系界面活性剤;多価アルコールのポリヒドロキシステアリン酸エステル、ポリヒドロキシステアリルポリグリセリンや、ポリオキシエチレン化鎖及び/又はポリオキシプロピレン化鎖を含む架橋型オルガノポリシロキサンエラストマーなどが挙げられる。

なかでも、多価アルコールのポリヒドロキシステアリン酸エステルであるポリヒドロキシステアリルアルキレン化グリコール(例えば、ジポリヒドロキシステアリン酸ポリエチレングリコールである「アラセル P135 」;ICI 社製)、ポリヒドロキシステアリルポリグリセリン(「DEHYMULUS PGPH」;ヘンケル社製)、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤であるジメチコンコポリオール(「シリコンSC 9450」;信越化学工業(株)製)、ポリオキシエチレン化鎖および/またはポリオキシプロピレン化鎖を含む架橋型オルガノポリシロキサンエラストマー(「KSG 21」;信越化学工業(株)製)等を好ましく用いることができる。

HLB 7以下の乳化剤の配合量は、本発明化粧料全量中に0.01~10 重量%が好ましく、特には 0.1~7重量%である。この配合量が少なすぎると使用感の向上はみられず、一方、配合量が多すぎるとW /O/W型乳化物の形成が不安定な場合がある。

本発明のW/O/W型乳化化粧料は、外水相中にアルキル変性カルボキシビニルポリマーを含む。

本発明に用いられるアルキル変性カルボキシビニルポリマーは、 乳化剤及び増粘剤として作用するものである。アルキル変性カルボ キシビニルポリマーは分子量50万~ 300万程度のものが好ましい。 アルキル変性カルボキシビニルポリマーは、例えば「CARBOPOL 134 2 」、「PEMULEN TR-1」、「PEMULEN TR-2」(以上、いずれもB. F . Goodrich社製)等として市販されており、これらを好適に用いる ことができる。

アルキル変性カルボキシビニルポリマーの配合量は、本発明化粧料全量中に0.01~2重量%が好ましい。この配合量が少なすぎると安定性が悪くなり、一方、配合量が多すぎるときしみ感、よれが生じる場合がある。

本発明のW/O/W型乳化化粧料には、必要に応じて、上記必須 成分の他に、本発明の効果を損わない範囲で、通常化粧料に配合さ れる任意添加成分を配合してもよい。このような添加成分としては 、例えばポリエチレングリコール、グリセリン1,3-ブチレング リコール、エリスリトール、ソルビトール、キシリトール、マルチ トール等の保湿剤;セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒ ドロキシプロピルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロー ス、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、クインスシ ード、カラギーナン、ペクチン、マンナン、カードラン、コンドロ イチン硫酸、デンプン、ガラクタン、デルマタン硫酸、グリコーゲ ン、アラビアガム、ヘパラン硫酸、ヒアルロン酸、ヒアルロン酸ナ トリウム、トラガントガム、ケラタン硫酸、コンドロイチン、キサ ンタンガム、ムコイチン硫酸、ヒドロキシエチルグアガム、カルボ キシメチルグアガム、グアガム、デキストラン、ケラト硫酸、ロー カストビーンガム、サクシノグルカン、カロニン酸、キチン、キト サン、カルボキシメチルキチン、寒天等の増粘剤;エタノール等の 低級アルコール;ブチルヒドロキシトルエン、トコフェロール、フ ィチン等の酸化防止剤;安息香酸、サリチル酸、ソルビン酸、パラ オキシ安息香酸アルキルエステル、ヘキサクロロフェン等の抗菌剤 ;パラアミノ安息香酸(以下「PABA」と略記)、PABAモノグリセリ ンエステル、N, N-ジプロポキシPABAエチルエステル、N, N-ジエトキシPABAエチルエステル、N, N-ジメチルPABAメチルエス

テル、N,N-ジメチルPABAエチルエステル、N,N-ジメチルPA BAブチルエステル、N, N-ジメチルPABA2-エチルヘキシルエス テル等の安息香酸系紫外線吸収剤;ホモメンチルーNーアセチルア ントラニレート等のアントラニル酸系紫外線吸収剤;アミルサリシ レート、メンチルサリシレート、ホモメンチルサリシレート、オク チルサリシレート、フェニルサリシレート、ベンジルサリシレート 、p-イソプロパノールフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫 外線吸収剤;オクチルシンナメート、エチルー4ーイソプロピルシ ンナメート、メチルー2、5-ジイソプロピルシンナメート、エチ ルー2、4-ジイソプロピルシンナメート、メチルー2,4-ジイ ソプロピルシンナメート、プロピルーp-メトキシシンナメート、 イソプロピルーp-メトキシシンナメート、イソアミル-p-メト キシシンナメート、オクチルーp-メトキシシンナメート(2-エ チルヘキシル-p-メトキシシンナメート)、2-エトキシエチル - p - メトキシシンナメート、シクロヘキシル - p - メトキシシン ナメート、エチルーαーシアノーβ-フェニルシンナメート、2-エチルヘキシル-α-シアノ-β-フェニルシンナメート、グリセ リルモノー2-エチルヘキサノイル-ジパラメトキシシンナメート 等のケイ皮酸系紫外線吸収剤;〔3-ビス(トリメチルシロキシ) メチルシリルー1ーメチルプロピル] -3, 4, 5ートリメトキシ シンナメート、〔3-ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリルー 3-メチルプロピル]-3,4,5-トリメトキシシンナメート、 〔3-ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリルプロピル〕-3, 4, 5-トリメトキシシンナメート、〔3-ビス(トリメチルシロ キシ) メチルシリルブチル] -3,4,5-トリメトキシシンナメ ート、〔3-トリス(トリメチルシロキシ)シリルブチル〕-3, 4, 5-トリメトキシシンナメート、〔3-トリス(トリメチルシ

ロキシ)シリルブチル] -3,4,5-トリメトキシシンナメ-、〔3-トリス(トリメチルシロキシ)シリル-1-メチルプロピ ル] -3, 4-ジメトキシシンナメート等のシリコーン系ケイ皮酸 紫外線吸収剤;2,4ージヒドロキシベンゾフェノン、2,2′-ジヒドロキシー4ーメトキシベンゾフェノン、2,21ージヒドロ キシー4, 4'ージメトキシベンゾフェノン、2, 2'4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシー4-メトキシ ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベ ンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5 ースルホン酸塩、4-フェニルベンゾフェノン、2-エチルヘキシ ルー4'-フェニルーベンゾフェノンー2-カルボキシレート、2 ーヒドロキシー4-n-オクトキシベンゾフェノン、4-ヒドロキ シー3ーカルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸 収剤;3-(4′-メチルベンジリデン)-d,1-カンファー、 3-ベンジリデン-d, l-カンファー、ウロカニン酸エチルエス テル、2-フェニル-5-メチルベンゾキサゾール、2,21-ヒ ドロキシ-5-メチルフェニルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5′-t-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、 2- (2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾ ール、ジベンザラジン、ジアニソイルメタン、 4 - メトキシ- 4′ - t - ブチルジベンゾイルメタン、5 - (3, 3′ ジメチル-2-ノルボルニリデン) -3-ペンタン-2-オン等の紫外線吸収剤; アシルサルコシン酸(例えばラウロイルサルコシンナトリウム)、 グルタチオン、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸等の有機酸;ビ タミンA及びその誘導体、ビタミンB。塩酸塩、ビタミンB。トリ パルミテート、ビタミン $B_6$  ジオクタノエート、ビタミン $B_2$  およ びその誘導体、ビタミンB12、ビタミンB15及びその誘導体等のビ

タミンB類、αートコフェコール、βートコフェロール、γートコ フェロール、ビタミンEアセテート等のビタミンE類、ビタミンD 類、ビタミンH、パントテン酸、パンテチン、ニコチン酸アミド、 ニコチン酸ベンジル等のビタミン類;v-オリザノール、アラント イン、グリチルリチン酸(塩)、グリチルレチン酸及びその誘導体 、トラネキサム酸及びその誘導体〔トラネキサム酸誘導体としては 、トラネキサム酸二量体(例えば、塩酸トランス-4-(トランス ーアミノメチルシクロヘキサンカルボニル)アミノメチルシクロヘ キサンカルボン酸、等)、トラネキサム酸とハイドロキノンのエス テル体(例えば、トランスー4ーアミノメチルシクロヘキサンカル ボン酸 4′ーヒドロキシフェニルエステル、等)、トラネキサム酸 とゲンチシン酸のエステル体(例えば、2-(トランス-4-アミ ノメチルシクロヘキシルカルボニルオキシ)-5-ヒドロキシ安息 香酸及びその塩、等)、トラネキサム酸のアミド体(例えば、トラ ンスー4ーアミノメチルシコロヘキサンカルボン酸メチルアミド及 びその塩、トランスー4-(P-メトキシビンゾイル)アミノメチ ルシクロヘキサンカルボン酸及びその塩、トランスー4-グアニジ ノメチルシクロヘキサンカルボン酸及びその塩、等〕、ヒノキチオ ール、ビサボロール、ユーカルプトーン、チモール、イノシトール 、サイコサポニン、ニンジンサポニン、ヘチマサポニン、ムクロジ サポニン等のサポニン類、パントテニルエチルエーテル、エチニル エストラジオール、トラネキサム酸、アルブチン、セファランチン 、プラセンタエキス等の各種薬剤;ギシギシ、クララ、コウホネ、 オレンジ、セージ、ノコギリソウ、セニアオイ、センブリ、タイム 、トウキ、トウヒ、バーチ、スギナ、ヘチマ、マロニエ、ユキノシ タ、アルニカ、ユリ、ヨモギ、シャクヤク、アロエ、クチナシ、サ ワラ等の植物の抽出物;色素;多孔質及び/又は吸水性の粉末(例

えば、トウモロコシやバレイショ等から得られるスターチ類、無水 ケイ酸、タルク、カオリン、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ア ルギン酸カルシウム等の粉末);モノラウリン酸ソルビタン、モノ パルミチン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、トリオレ イン酸ソルビタン、モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン 、モノステアリン酸ポリオキセチレンソルビタン、ポリエチレング リコールモノオレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポ リグリコールジエーテル、ラウロイルジエタノールアマイド、脂肪 酸イソプロパノールアマイド、マルチトールヒドロキシ脂肪酸エー テル、アルキル化多糖、アルキルグルコシド、シュガーエステル等 の非イオン性活性剤;ステアリルトリメチルアンモニウムクロライ ド、塩化ベンザルコニウムラウリルアミンオキサイド等のカチオン 性界面活性剤; パルミチン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、 ラウリル酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、アルキル硫酸トリ エタノールアミンエーテル、ロート油、リニアドデシルベンゼン硫 酸、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油マレイン酸、アシルメチルタ ウリン等のアニオン性界面活性剤; 両性界面活性剤; 中和剤; 防腐 剤;香料;顔料等が挙げられる。

本発明のW/O/W型乳化化粧料の製造方法は、特に限定されるものでなく、常法により製造することができる。例えばディスパー等の乳化機を用いて攪拌混合して製造されるW/O型エマルジョンを調製し、これと、アルキル変性カルボキシビニルポリマーを含む外水相とを混合・乳化することにより得られる。

#### 実施例

以下に本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものでない。なお、

配合量は重量%である。

まず実施例に先立ち、各実施例、比較例で採用した試験方法、評価方法について説明する。

#### 使用感官能試験評価

男女各30名(計60名)のパネルに、各実施例、比較例で得た各試料を実際に使用してもらい、転相感、みずみずしさ、なめらかさ、 うるおい感につき、それぞれ下記の基準に基づいて評価した。

## 転相感の評価基準

++:肌への塗布時 転相を感じたパネルが30名以上

+:肌への塗布時 転相を感じたパネルが10~29名

±:肌への塗布時 転相を感じたパネルが5~9名

-:肌への塗布時 転相を感じたパネルが4名以下

## みずみずしさの評価基準

++:肌のみずみずしさを感じたパネルが30名以上

+:肌のみずみずしさを感じたパネルが10~29名

±:肌のみずみずしさを感じたパネルが5~9名

-:肌のみずみずしさを感じたパネルが4名以下

### 肌のなめらかさ評価基準

++:肌のなめらかさを感じたパネルが30名以上

+:肌のなめらかさを感じたパネルが10~29名

±:肌のなめらかさを感じたパネルが5~9名

-:肌のなめらかさを感じたパネルが4名以下

#### 肌のうるおい感の評価基準

++:肌のうるおい感を感じたパネルが30名以上

+:肌のうるおい感を感じたパネルが10~29名

±:肌のうるおい感を感じたパネルが5~9名

-:肌のうるおい感を感じたパネルが4名以下

## 安定性評価

実施例、比較例で得た各試料を、それぞれ50mlのサンプル管(ガラス瓶)に充填し、室温、50℃で、2週間放置後、肉眼及び顕微鏡にて評価した。

## (評価基準)

++:全く分離しておらず、乳化粒子を安定である

+:分離していないが、乳化粒子が一部壊れている

±:分離していないが、乳化粒子が壊れている

-:分離しており、乳化粒子も壊れている

## <u>実</u>施例1~7

下記表Ⅰ及びⅡに示す組成で試料を調製した。

## <u>製法</u>

成分(12)(一部)に成分(7),(8)を溶解した後、(9),(10)を加え、完全溶解し、外水相パーツを調製した。次に、油相(4),(5)に(1)を添加し、 $60^{\circ}$ にて均一溶解した。ここに、(12)(残りの一部)に(6)を加えて水溶液としたものを添加し、均一分散を行い、W/Oエマルジョンパーツを得た。このW/Oエマルジョンパーツを、最初に調製した外水相パーツに加え、均一分散を行い、ここにさらに(12)(残部)に(11)を溶解したもので中和を行い、均一分散を行った。

## 評価

これら試料を用いて、上記評価方法にしたがって使用感、安定性について評価した。また乳化のタイプについても目視及び顕微鏡観察により評価した。結果を表I及びIIに示す。

表 I

	A D ()	実施例			
配	合 成 分	1	2	3	4
配合(重量%)					
	キシステアリン酸ポリエチ 「アラセル P135」 :HLB 約5.5)	2. 0	0.1	5.0	1.0
•	リルモノイソステアレート	_	_	_	_
	リルモノイソステアレート	-		~	-
(4) スクワラン		10.0	10.0	10.0	10.0
(5) ジメチルポリシ	<b>/</b> ロキサン	10.0	10.0	10.0	10.0
(6) Lーグルタミン	/酸ナトリウム	0.5	0. 05	1.0	0.5
(7)アルキル変性丸 (「PEMULEN TR-1」	0.1	0.1	1.0	0. 01	
(8) カルボキシビコ	ニルポリマー	0.4	0.4	0.4	0.4
(9) パラベン		適量	適量	適量	適量
(10) 1, 3ーブチ	レングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0
(11) 水酸化カリウ	٨	適量	適量	適量	適量
(12) イオン交換水		残余	残余	残余	残余
<u>評価結果</u>					
使用感	転相感	++	+	++	++
	みずみずしさ	++	++	+	++
	なめらかさ	++	++	++	++
	うるおい感	++	++	++	++
乳化タイプ		W/0/W	W/O/W	₩/0/₩	W/O/W
安定性	室温	+	+	+	+
	50℃	+	+	+	+

#### 表Ⅱ

配	合 成 分		実施例	
		5	6	7
配合 (重量%)				
	テシステアリン酸ポリエチ	0.0	0.0	
	アラセル P135」:HLB 約5.5)	2. 0	2. 0	2. 0
(2) POE(20)グリセリ (HLB=14)	リルモノイソステアレート	_	_	_
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	<b>・</b> ルモノイソステアレート			
(HLB=8)	7 C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	_	_	_
(4) スクワラン		10.0	10.0	10.0
(5) ジメチルポリシ	ロキサン	10.0	10.0	10.0
(6) Lーグルタミン	<b>愛ナトリウム</b>	0. 01	5. 0	0. 5
	ルボキシビニルポリマー	0. 1	0.1	0.01
( 「PEMULEN TR-1」)	·	0. 1	0. 1	0.01
(8) カルボキシビニ/	レポリマー	0.4	0.4	0.4
(9) パラベン		適量	適量	適量
(10) 1, 3ープチレ	ングリコール	5.0	5. 0	5. 0
(11) 水酸化カリウム		適量	適量	適量
(12) イオン交換水		残余	残余	残余
評価結果	-			
使用感	転相感	±	+	+
	みずみずしさ	+	+	+
	なめらかさ	+	+	+
	うるおい感	+	+	+
乳化タイプ		W/O/W	W/0/W	W/O/W
安定性	室温	±	<u>±</u>	±
	50℃	±	±	±

表 I 及び II に示すように、実施例 1 ~ 7 はいずれも、使用感に優れるとともに、安定性に優れたW/O/Wタイプの乳化物が得られた。

#### <u>比較例1~9</u>

下記表Ⅲ及びⅣに示す組成で試料を調製した。

## <u>製 法</u>

#### <u>比較例 1</u>

成分(12)(一部)に(7),(8)を溶解した後、(9),(10)を加え、完全溶解し、水相パーツを調製した。次に、油相(4),(5)に、(12)(残りの一部)を添加し、均一分散を行った。これを、最初に調製した外水相パーツに加え、均一分散を行い、ここにさらに(12)(残部)に(11)を溶解したもので中和を行い、均一分散を行った。

## 比較例2~8

成分(12)(一部)に(7),(8) [比較例4では(8)のみ〕を溶解した後、(9),(10)を加え、完全溶解し、水相パーツを調製した。次に、油相(4),(5)に(1)~(3)のいずれかを添加し、均一分散を行った。ここに、(12)(残りの一部)に(6)を加えて〔比較例2,3,5,7では(6)を加えず〕水溶液としたものを添加し、均一分散を行った。これを、最初に調製した水相パーツに加え、均一分散を行い、ここにさらに(12)(残部)に(11)を溶解したもので中和を行い、均一分散を行った。

#### 比較例 9

成分(12)(一部)に(8)を溶解した後、(2),(9),(10)を加え、完全溶解し、水相パーツを調製した。次に、油相(4),(5)に(1)を添加し、60℃にて均一溶解した。ここに、(12)(残りの一部)に(6)を加えて水溶液としたものを添加し、

均一分散を行った。これを、最初に調製した水相パーツに加え、均一分散を行い、ここにさらに(12)(残部)に(11)を溶解したもので中和を行い、均一分散を行った。

## 評価

これら試料を用いて、上記評価方法にしたがって使用感、安定性について評価した。また乳化のタイプについても評価した。結果を表Ⅲ及びIVに示す。

麦Ⅲ

240	A . D . O	比較例			
配	合 成 分	1	2	3	4
配合(重量%)					
	キシステアリン酸ポリエチ 「アラセル P135」:HLB 約5.5)	_	0.01	2.0	2. 0
	zリルモノイソステアレート	_			_
	Z リルモノイソステアレート	_	_		
(4) スクワラン		10.0	10.0	10.0	10.0
(5) ジメチルポリ	シロキサン	10.0	10.0	10.0	10.0
(6) Lーグルタミ	ン酸ナトリウム	_		-	0.5
(7)アルキル変性 (「PEMULEN TR-1」	カルボキシビニルポリマー )	0.1	0.1	0.1	_
(8) カルボキシビ	ニルポリマー	0.4	0.4	0.4	0.4
(9) パラベン		適量	適量	適量	適量
(10) 1, 3ープラ	チレングリコール	5.0	5. 0	5.0	5.0
(11) 水酸化カリワ	ウム	適量	適量	適量	適量
(12) イオン交換ス	k	残余	残余	残余	残余
評価結果					
使用感	転相感	-	_	-	+
	みずみずしさ	+	土	土	<u>±</u>
	なめらかさ	+	±	±	+
·	うるおい感	<u>±</u>	±	<u>±</u>	+
乳化タイプ		0/₩	0/\	0/W	W/0/W
安定性	室温	+	+	+	_
	50℃	+	+	+	<del>_</del>

# <u>表 IV</u>

			<del></del>		
配合成分	<del></del>	<del></del>	上較(	列	
	5	6	7	8	9
配合 (重量%)					
(1) ジポリヒドロキシステアリン酸ポリ:					
レングリコール(「アラセル P135」:HLB 約5.		_	_		2.0
(2) POE(20)グリセリルモノイソステアレ-	- ト 2.0	2. 0	_	_	2. 0
(HLB=14)		5. 0			2.0
(3) POE(6)グリセリルモノイソステアレ- (HLB=8)	-	-	2. 0	2. 0	
(4) スクワラン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
(5) ジメチルポリシロキサン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
(6) Lーグルタミン酸ナトリウム		0.5		0. 5	0.5
(7) アルキル変性カルボキシビニルポリマ		0 1	0 1	0.7	
( 「PEMULEN TR-1」)	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	_
(8) カルボキシビニルポリマー	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(9) パラベン	適量	適量	適量	適量	適量
(10) 1, 3ーブチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5. 0	5.0
(11) 水酸化カリウム	適量	適量	適量	適量	適量
(12) イオン交換水	残余	残余	残余	残余	残余
評価結果		•			
使用感転相感			_	_	+
みずみずしさ	±	<u>±</u>	±	土	土
なめらかさ	±	±	士	±	±
うるおい感	土	±	+	+	+
乳化タイプ	0/W	0/W	0/W	0/W	W/O/W
安定性室温	+	+	+	+	
50℃	+	+	+	+	_

表Ⅲ及びⅣに示すように、比較例1~3、比較例5~8のものはW/O/Wタイプの乳化物が得られなかった。また比較例4及び9はW/O/Wタイプの乳化物が得られたものの、安定性に極めて欠け、W/O/W乳化タイプを維持できなかった。さらに、いずれも使用感を満足できるものでなかった。

## 実施例8:保湿クリーム

配合成分	重量%
(1) グリセリン	5.0
(2) ジポリヒドロキシステアリン酸ポリエチレン	3.0
グリコール(商品名「アラセル P135 」;HLB約5.5)	
(3) ジメチルポリシロキサン	5.0
(4) スクワラン	10.0
(5) トリ (カプリル/カプリン酸) グリセリル	5.0
(6) アルキル変性カルボキシビニルポリマー	0.1
(商品名「PEMULEN TR-1」)	
(7) カルボキシビニルポリマー	0.5
(8) パラベン	適量
(9) Lーグルタミン酸ナトリウム	1.0
(10) セリン	0.5
(11) アルギニン塩酸塩	0.5
(12) 水酸化カリウム	適量
(13) イオン交換水	残余_

#### 製法

成分(13)(一部)に(6),(7)を溶解した後、(1),(

- 8) を加え、完全溶解し、外水相パーツを調製した。次に、油相(
- 3)~(5)に(2)を添加し、60℃にて均一溶解したものに、(

13) (残りの一部)に(9)~(11)を加えて水溶液としたものを添加し、均一分散を行い、W/Oエマルジョンパーツを得た。このW/Oエマルジョンパーツを、最初に調製した外水相パーツに加え、均一分散を行い、さらに(13)(残部)に(12)を溶解したもので中和を行い、均一分散を行った。

## 実施例9:乳液

配合成分	重量%
(1) グリセリン	5. 0
(2) ジポリヒドロキシステアリン酸ポリエチレン	0. 1
グリコール(商品名「アラセル P135 」;HLB約5.5)	
(3)環状シリコーン	3.0
(4) オクチルメトキシシンナメート	2.0
(5) トリ (カプリル/カプリン酸) グリセリル	1.0
(6)アルキル変性カルボキシビニルポリマー	0.1
(商品名「PEMULEN TR-1」)	
(7) ケルトロール	0.1
(8) パラベン	適量
(9) Lーグルタミン酸ナトリウム	0.5
(10) ピロカルボン酸ナトリウム	適量
(11) アルブチン	適量
(12) トリエタノールアミン	適量
(13) EDTA	適量
(14)イオン交換水	残余

#### 製 法

成分 (14) (一部) に (6), (7) を溶解した後、(1), (8), (13) を加え、完全溶解し、外水相パーツを調製した。次に

、油相(3)~(5)に(2)を添加し、60℃にて均一溶解したものに、(14)(他の一部)に(9)~(11)を加えて水溶液としたものを添加し、均一分散を行い、W/Oエマルジョンパーツを得た。このW/Oエマルジョンパーツを、最初に調製した外水相パーツに加え、均一分散を行い、さらに(14)(残部)に(12)を溶解したもので中和を行い、均一分散を行った。

## 実施例10:サンスクリーン

	配合成分	重量%
(1)	グリセリン	5.0
(2)	ジポリヒドロキシステアリン酸ポリエチレン	1.0
	グリコール (商品名「アラセル P135 」;HLB約5.5)	
(3)	ジメチコンコポリオール	1.0
(4)	環状シリコーン	10.0
(5)	オクチルメトキシシンナメート	8.0
(6)	トリ(カプリル/カプリン酸)グリセリル	3.0
(7)	アルキル変性カルボキシビニルポリマー	0.2
	(商品名「PEMULEN TR-1」)	
(8)	カルボキシビニルポリマー	0.3
(9)	パラベン	適量
(10)	L-グルタミン酸ナトリウム	1.0
(11)	トリメチルグリシン	0.5
(12)	アスコルビン酸リン酸マグネシウム	適量
(13)	水酸化カリウム	適量
(14)	EDTA	適量
(15)	イオン交換水	<u> 残余</u>

#### 製法

成分(15)(一部)に(7),(8)を溶解した後、(1),(9),(14)を加え、完全溶解し、外水相パーツを調製した。次に、油相(4)~(6)に(2),(3)を添加し、60<sup> $\circ$ </sup></sup>にて均一溶解したものに、(15)(残りの一部)に(10)~(12)を加えて水溶液としたものを添加し、均一分散を行い、W/O エマルジョンパーツを得た。このW/O エマルジョンパーツを、最初に調製した外水相パーツに加え均一分散を行い、さらに(15)(残部)に(13)を溶解したもので中和を行い、均一分散を行った。

上記実施例8~10はいずれも使用感、安定性に優れるものであった。

## 産業上の利用可能性

以上詳述したように本発明によれば、肌への塗布時に転相するようなみずみずしい使用感触、なめらかさ、うるおい感をもちつつ、経時安定性の良好なW/O/W型の乳化化粧料が提供される。

#### 請 求 の 範 囲

- 1.W/O型エマルジョンを外水相中に分散してなるW/O/W型乳化化粧料であって、前記W/O型エマルジョンがHLB 7以下の乳化剤と電解質を含み、前記外水相がアルキル変性カルボキシビニルポリマーを含むW/O/W型乳化化粧料。
- 2. HLB 7以下の乳化剤が多価アルコールのポリヒドロキシステアリン酸エステル及びポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載のW/O/W型乳化化粧料。
- 3. 電解質がアミノ酸、L-アスコルビン酸及びそれらの誘導体の中から選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2に記載のW/O/W型乳化化粧料。
- 4. 電解質の含有量が化粧料全量当り0.01~5重量%である請求項1~3のいずれか1項に記載のW/O/W型乳化化粧料。
- 5. 乳化剤の含有量が化粧料全量当り0.01~10重量%である請求項1~4のいずれか1項に記載のW/O/W型乳化化粧料。
- 6. アルキル変性カルボキシビニルポリマーの含有量が化粧料全量当り0.01~2重量%である請求項1~5のいずれか1項に記載のW/O/W型乳化化粧料。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/02259

A CTA	COLETON OF STATE OF ST	<u> </u>		, .
Int	SIFICATION OF SUBJECT MATTER .Cl <sup>7</sup> A61K7/00, 7/40, 7/42			
According	to International Patent Classification (IPC) or to bot	h national classification an	d IPC	
B. FIELI	OS SEARCHED			
Minimum (	documentation searched (classification system follow	ved by classification symbo	ols)	
Int.	Cl <sup>7</sup> A61K7/00, 7/40, 7/42	,		
Documenta	tion searched other than minimum documentation to	A)		
	tion searched other than minimum documentation to	the extent that such docur	nents are included in the fields sear	ched
Electronic d	ata base consulted during the international search (n	ame of data base and, whe	re practicable, search terms used)	
			·	
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where	appropriate, of the relevan	t paccages Palaura	
Y	JP 11-033391 A (Shiseido Co	Ltd )		ım N
	09 February, 1999 (09.02.99 Full text	),	1-6	
İ	(Family: none)			
Y				
1	US 6149900 A (L'oreal S.A.) 21 November, 2000 (21.11.00)	,	1-6	
	Claims; examples 1, 3, 5			
	& JP 11-180824 A & E & E & E & E & E & E & E & E & E &	P 908170 A1		
		E 69800169 A		
Y	JP 09-122476 A (NOF Corp.), 13 May, 1997 (13.05.97),		1-6	
	Claims; examples			
	(Family: none)			
	·			
Further	documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family	annex.	
Special conduction of the second conduction of	ategories of cited documents: defining the general state of the art which is not	"T" later document publ	ished after the international filing date of	or
considered	I to be of particular relevance cument but published on or after the international filing	understand the princ	in conflict with the application but cite iple or theory underlying the invention	
date	which may throw doubts on priority claim(s) or which is	considered novel or	lar relevance; the claimed invention can	anat L
special rea	stablish the publication date of another citation or other ason (as specified)	"Y" document of particul	ent is taken alone ar relevance: the claimed invention can	not b
document means	referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	combined with one of	e an inventive step when the document	is
document than the p	published prior to the international filing date but later riority date claimed	"&" document member of	byious to a person skilled in the art  f the same patent family	
e of the actu	al completion of the international search	Date of mailing of the in		
02 Jun	ne, 2002 (02.06.02)	18 June, 2	002 (18.06.02)	
ne and mail	ing address of the ISA/			
Japane	ese Patent Office	Authorized officer		
simile No.		T-1.		
		Telephone No.		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02259

C (Commua	tion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5840943 A (Henkel Kommanditgesellschaft Auf Aktien), 24 November, 1998 (24.11.98), Full text & JP 10-501252 A & WO 95/34528 A1 & EP 766661 A1 & DE 4420516 A	2
Y	<pre>JP 2000-204276 A (Shiseido Co., Ltd.), 25 July, 2000 (25.07.00), Claims; examples (Family: none)</pre>	2
Y	JP 2000-154114 A (Baiyarsdorf AG.), 06 June, 2000 (06.06.00), Claims; examples EP 1002569 Al & DE 19855153 A	2
	·	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

国際調査報告	国際出願番号 PCT/JPO	2/02259
A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)		
Int. Cl' A61K7/00, 7/40, 7/4	2	
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> A61K7/00, 7/40, 7/4	2	
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
		•
国際調査で使用した電子データベース(データベースの名詞	## = ## (	
The second secon	○	
C. 関連すると認められる文献		<del></del>
引用文献の カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連する	エレキは、この20年上で位置である。	関連する
Y JP 11-033391 A (株式会社資生堂)	1999 02 00	請求の範囲の番号
全文 (ファミリーなし)	1333. 02. 03	1-6
Y US 6149900 A (L'OREAL S. A.) 2000	Λ 11 91	
特許請求の範囲、実施例1、3、5	, ' )	1-6
&JP 11-180824 A &EP 908170 A1 8	&FR 2769224 A &DE 69800169 A	
Y JP 09-122476 A (日本油脂株式会社	E) 1997. 05. 13	1-6
特許請求の範囲、実施例	1	1 0
x C欄の続きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別線	———— 紙を参照。
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの	「T」国際出願日又は優先日後に公表さ	れた文献であって
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの	の埋解のために引用するもの	
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する		られるもの
メ厭(埋田を付す)	上の文献との、当業者にとって自	明である組合せに
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		もの
際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
02.06.02	18.06.02	>
際調査機関の名称及びあて先   日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官(権限のある職員)	4P 9638
郵便番号100-8915	榎本 佳予子 (・耳)	)————
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 月	内線 3499

電話番号 03-3581-1101 内線 3492 様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)